Über

Die Nitrosierung

von

Acetyl=para=amidophenol

und

Diacetyldiamidophenol 1·2·4.

VON

OTTO KALB.

Über

Die Nitrosierung

von

Acetyl-para-amidophenol

und

Diacetyldiamidophenol 1·2·4

Von der Kgl. Technischen Hochschule zu München zur Erlangung der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften (Doktor-Ingenieurs) genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von

Diplomingenieur OTTO KALB

aus HOF an der Saale.

ACAD. LEGD. BAT. BIBL.

Referent: PROFESSOR DR. GUSTAV SCHULTZ.

Korreferent: PROFESSOR DR. WILHELM MUTHMANN.

NÜRNBERG

Wilh. Tümmels Buch- und Kunstdruckerei

1907.

DEN FARBWERKEN

VORMALS MEISTER LUCIUS & BRÜNING

IN HÖCHST AM MAIN

GEWIDMET.

KÜRZUNGEN.

N.	= Nitrosierung	gel.	= gelöst
n.	= nitrosiert	w. L.	= wässerige Lösung
Z.	= Zersetzung	s. l. l.	= sehr leicht löslich
unc.	= unkorrigiert	l. l.	= leicht löslich
cor.	= korrigiert	sch. l.	= schwer löslich
Fg.	= Färbung	ul.	= unlöslich
F.	= Farbe	Nd.	= Niederschlag
gef.	= gefärbt	W.	= Wasser
verd.	= verdünnt	k. W.	= kaltes Wasser
kz.	= konzentriert	h. W.	= heißes Wasser
L.	= Lösung	sd. W.	= siedendes Wasser

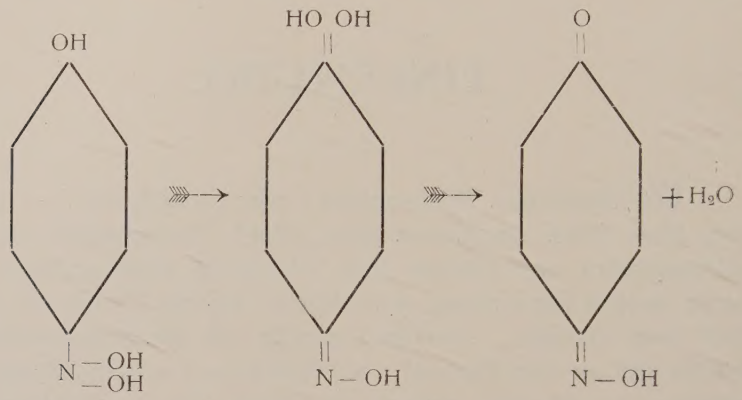
R = „Acetyl“ = $-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3$.

EINLEITUNG.

Die Streitfrage: Nitrosophenol oder Chinonoxim? – datiert vom Jahre 1883. In diesem Jahre erhielt Goldschmidt[1]) das p–Nitrosophenol aus Chinon und salzsaurem Hydroxylamin und durch weitere Einwirkung des letzteren auf das Phenol das Anhydrid eines Dioxims. Analoge Versuche mit den Nitrosonaphtolen führten ihn zu dem Beweis: „α–Nitroso=β=Naphtol und β=Nitroso=α=Naphtol müssen als Oxime von β=Naphtochinon betrachtet werden.“[2]) Auf Grund dieser Ergebnisse charakterisiert er auch die Nitrosophenole als Monoxime des Chinons. – V. Meyer ging auf Grund seiner zahlreichen Erfahrungen in der Fettreihe soweit, daß er Verbindungen mit einer an Kohlenstoff gebundenen –N=O Gruppe für nicht existenzfähig erklärte. Man kennt aber in der aromatischen Reihe einige Körper, welche wohl nur als Nitrosophenole aufgefaßt werden können, wie das p–Dinitrosobenzol[3]) und das Nitrosobenzol.[4]) Wallach[5]) stellte in seiner Abhandlung »Über Nitrosoverbindungen in der Terpengruppe“ den Satz auf: „In allen Fällen, in denen die Gruppe –N=O an ein Kohlenstoffatom tritt, welches schon Wasserstoff trägt, lagert sie sich um in =N–OH; ist aber die Gruppe –N=O an Kohlenstoff gebunden, der keinen Wasserstoff mehr trägt, so ist eine Umlagerung in =N–OH unmöglich.“ – Im Jahre 1893 erhielt Bridge[6]) durch Einwirkung von Jodalkylen und Säurechloriden auf das Nitrosophenol, bezw. dessen Alkaliverbindungen, Äther, für welche er die Konstitution $C_6H_4 \begin{matrix} =N-O-R, \\ =O, \end{matrix}$ $R=CH_3$, C_2H_5, $C_6H_5-CH_2$, C_6H_5-CO, CH_3-CO, bewies. – Dementsprechend stellte

[1]) Ber. 17/213 (1884).
[2]) Ber. 17/801; 2065 u. folgd. (1884). Ber. 18/568 (1885); Ber. 21/428 (1888).
[3]) Ber. 20/615 (1887).
[4]) Ber. 26/472 (1893).
[5]) Ber. 24/1547 (1891).
[6]) Annal. 277/85 (1893) und Centr.-Bl. 93/II/970.

L. Wolff[7]) den Nitrosierungsprozeß in verdünnter, wässeriger Lösung folgendermaßen dar:



Er nimmt also primär entstehende Verbindungen mit der Gruppe $\equiv C - N \begin{matrix} -OH \\ -OH \end{matrix}$ an.

Die moderne Chemie wird die Frage: „Nitrosophenol oder Chinonoxim?“ so wenig wie jene: o — Oxyazolbenzol oder Chinonhydrazon? endgültig zu lösen vermögen;*) einstweilen liefert die Tautomerie-Annahme immer noch befriedigende Erklärungen für das Verhalten der Nitrosophenole, derart, daß also der freien Säure die Konstitution: $O = N - C_6H_4 - OH$ als „wahres Nitrosophenol“ zukommt, während die Metallsalze als „Chinonoximderivate“: $O = C_6H_4 = N - O - Me$, aufzufassen sind. — Eine vortreffliche Verteidigung dieser Anschauung bildet die neueste Arbeit auf diesem Gebiete von C. H. Sluiter.[8])

Die Azogruppe erstrebt beim Eintritt in ein einwertiges Phenol stets die p-Stellung in bezug auf das Hydroxyl, und nur, wenn dieselbe besetzt ist, nimmt sie die o-Stellung ein. Geradeso verhält sich die Nitrosogruppe. Nur beim β-Naphtol, das ja kein p-Derivat geben kann, liefert die Nitrosierung o-Chinonoxime. Die erste o-Nitrosoverbindung eines Monophenols stellte A. v. Baeyer[9])

[7]) Annal. 288/11 (1895).

*) Ber. 1905/1098. Centr.-Bl. 1905/II./1337 und Zeitschrift für Textilindustrie 1905/105.

[8]) Rec. d. trav. chim. des Pays-Bas et de la Belgique 1906/25/8. Centr.-Bl. 1906, No. 9/756.

[9]) Ber. 35/3034 (1902).

im Jahre 1902 dar. Die Charakterisierung des o-Nitrosophenols ist jedoch ziemlich lückenhaft und ist dasselbe bis jetzt auch noch nicht aus dem Willstädter'schen o-Chinon[10]) — durch Oximierung — erhalten worden.

Die Nitrosoverbindungen der Phenole und Naphtole sind gefärbt, jedoch als Farbstoffe nicht verwertbar. Dagegen gestattet eine andere, eigentümliche Eigenschaft die praktische Verwendung vieler derselben. Die für die Entdeckung der Nitrosofarbstoffe grundlegenden Arbeiten St. v. Kostaneckis aus den Jahren 1887—1892[11]) bewiesen, daß o-Chinonoxime, o-Chinondioxime und o-Oxychinonoxime „beizenziehende" Farbstoffe sind. Die o-Chinonoxime, bezw. o-Nitrosophenole, zeichnen sich durch ihre besondere Affinität zum Eisen aus. Ihre Eisenlacke sind grün, ihre Chromlacke braun gefärbt und beide von hervorragender Licht- und Waschechtheit. Die Anwendung dieser Farbstoffe in der Praxis ist aber eine beschränkte, da nur ihre Eisenlacke wertvoll sind. Am besten sind sie noch für den Kattundruck geeignet. Technisch wichtige Vertreter dieser Farbstoffklasse sind: Solidgrün O[12]) = Dinitrosoresorcin;[13]) [14]) Gambine R und Y = β — Nitroso — α — Naphtol, bezw. α — Nitroso — β — Naphtol} + 2 · 7 · Dioxynaphtalin;[15]) Naphtolgrün B = Ferroverbindung des nitrosierten Natriumsalzes der Schaefferschen Säure.

Der erste Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Nitrosierung des Acetyl-p-aminophenols, der zweite mit jener des Diacetyldiaminophenols 1 · 2 · 4.

[10]) Centr.-Bl. 1905/I/III 362.

[11]) Ber. 20/II 3133 und 3146; 20/I (1887) 1607; Ber. 22/I 1347; 24/I 150; 24/II 3741 (1891).

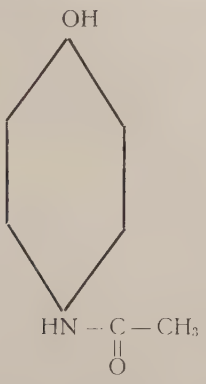
[12]) D. R. P. No. 14622.

[13]) [14]) D. R. P. No. 25469.

[15]) D. R. P. No. 28065 und Zusatz No. 28901. Siehe auch: Tabellen von Schultz u. Julius, IV. Auflg. (1902) Pag. 200/202.

I. TEIL.

Über die Nitrosierung des Acetyl-p-amidophenols.



Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Monophenole, deren m- oder p-Stellung durch Acetyl- oder Benzoyl-amido substituiert ist, sind o-Nitrosoverbindungen zu erwarten. In der Literatur ist bezüglich derartiger Nitrosoamidoverbindungen nur eine Angabe vorhanden, das ist ein Patent der Farbwerke A. Leonhardt & Comp., Mühlheim a. M.,[16]) betitelt: „Verfahren zur Darstellung von Nitrosoverbindungen der Metaamidophenole," mit dem Anspruch: „darin bestehend, daß man die letzteren in Form ihrer Acetylverbindungen in saurer Lösung nitrosiert und die so erhaltenen Verbindungen durch Erhitzen mit Säuren oder Alkalien verseift." Die in der Patentbeschreibung enthaltene Charakterisierung der Nitrosoacetylderivate lautet: „Dieselben haben den Charakter von Säuren. Sie lösen sich in der Kälte in Natronlauge oder Sodalösung mit gelber Farbe auf und werden durch Mineralsäuren wieder ausgefällt."

[16]) D. R. P. No. 86068 v. 17/II. 1896 (Kl. 12). Ber. 29/4 Referat 459 (1896).

Experimenteller Teil.

Für eine Reihe von Probeversuchen erhielt ich von den Höchster Farbwerken, vormals Meister Lucius & Brüning, das Material. Zwecks größerer Versuche bezog ich p-Amidophenol vom Sm. P. 183° von der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation-Berlin und von der Firma Kahlbaum-Berlin.

Acetylierung des p-Amidophenols.

Mit Essigsäure-Anhydrid: Hierüber finden sich in der Literatur zwei Angaben.[17]) Ich benutzte diejenige von P. Friedländer.[18]) Fein gepulvertes p-Amidophenol wird, in möglichster Ausbreitung, mit Essigsäureanhydrid im Überschusse übergossen; in einigen Minuten ist die unter starker Wärmeentwicklung vor sich gehende Acetylierung beendet. Zur Entfernung des überschüssigen Essigsäureanhydrids läßt man sodann das gelblichweiße Reaktionsprodukt längere Zeit im Vakuum über Natronkalk stehen. Durch vorsichtige Umkristallisation aus sd. W. wird es so in fast farblosen, prismatischen Säulchen vom Sm. P. 165—166° unc. erhalten. Die Ausbeute beträgt ca. 50 % der Theorie und wird durch öftere Umkristallisation bedeutend verringert.

Mit Eisessig: Eine diesbezügliche Literaturangabe ist nicht vorhanden. 80 gr p-Amidophenol werden mit ca. 50 gr Eisessig etwa zwei Stunden zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich das Acetylprodukt in Form großer, gelbbrauner Kristallwarzen aus, die, abfiltriert und mit k. W. ausgewaschen, eine Rohausbeute von 70—75 % ergeben. Der Vorteil dieser Methode besteht darin, daß hier, im Gegensatze zur ersten Acetylierungsart, die Bildung des Ladenburg'schen Diacetyldiamidophenols[19]) ausgeschlossen ist. Bekanntlich entsteht dies, wenn p-Amidophenol mit überschüssigem Essigsäureanhydrid erwärmt wird, in Form schwach rosa gef. Blättchen vom Sm. P. unc. 150—151°.

Mit Thioessigsäure:[20]) Fein gepulvertes p-Amidophenol wird, in möglichster Verteilung, mit etwas mehr als der berechneten Menge Thioessigsäure übergossen. Die Acetylierung findet sofort

[17]) Ber. 11/232 (1878).
[18]) Ber. 26/178 (1893).
[19]) Ber. 9/1528 (1876).
[20]) Centr.-Bl. 1898/I. 1107; 1902/I. 414. Ber. 31/661 (1898).

unter starker Erwärmung und Entwicklung von Schwefelwasserstoff statt. Die Ausbeute ist nahezu theoretisch und eine Umkristallisation des gelblichweißen Produktes unnötig, umsomehr, als erstere dadurch auf ca. 60% herabgeht.

Die Bildung von in der Hydroxylgruppe geschwefelten Produkten, wie sie Eibner[21]) bei Anwendung dieser Methode gefunden hat, konnten beim Acetylieren von m- und p-Amidophenol nicht beobachtet werden. Die Anwendung der allerdings teuren Thioessigsäure ist überaus einfach und liefert die besten Ausbeuten.

Das Acetyl-p-amidophenol, gelblichweiße oder bläulichgraue Prismen vom Sm. P. 165—166° unc., l. sich in Alkalien, Alkalikarbonaten und Ammoniak s. l. mit bläulichroter F. zu den entsprechenden Phenolaten; ebenso l. in h. W. mit braungelber, in Alkohol und Aceton mit braunroter F. In letzteren L. verschmiert es zum Teil. In k. W., Chloroform, Ligroin ist es sch. l., kaum in Äther, Benzol und Homologen. Mit Säuren und Laugen wird es beim Erhitzen unter Braunfärbung und Verharzung verseift.

Nitrosierungsversuche.

In verdünnter, wässerig-alkalischer Lösung: das Acetyl-p-amidophenol wurde in der zur Phenolatbildung nötigen Menge Natronlauge gel. und zu der mit der berechneten Menge Natriumnitrit versetzten und mit W. stark verdünnten, unter 0° abgekühlten L. unter Rühren allmählich die berechnete Menge Salzsäure zugegeben. — Nach einiger Zeit schieden sich braungelbe, scheinbar amorphe Massen aus, die bei längerem Stehen unter Gasentwicklung verschmierten.

In wässeriger Lösung: 10 gr des Phenols wurden in ca. 60 ccm h. W. gel., unter möglichst heftigem Rühren unter 0° abgekühlt, die berechnete Menge Salzsäure, d. ist 6,5 gr, zugegeben und nun ließ man in die jetzt auf —10° abgekühlte L. ganz allmählich die zur N. nötige Menge an Natriumnitrit, d. i. 4,8 gr, gel. in ca. 20 ccm W., — zutropfen. Alsbald schieden sich an der Oberfläche braungelbe Schmieren ab; nach längerem, kalten Stehen ein flockiger Nd. von der gleichen F. und schleimiger Beschaffenheit. Flüssigkeit und Nd. wurden nun mit Äther ausgeschüttelt. Derselbe ergab wenig rotgelbe, kristallisierte Paste,

[21]) Centr.-Bl. 1901/I. 1003.

die nach dem Trocknen und Pulvern ein gelbes Kristallpulver vom Sm. P. unc. 122° lieferte, das sich mit sd. W. teilweise unter Verschmierung zersetzte. Die geringen Mengen des hiebei erhaltenen Kristallisationsproduktes zeigten den Sm. P. 155—156° unc. — Weitere Kristallisationsversuche ergaben kein Resultat. Die Analyse des bei 122° schmelzenden Produktes ergab:

% C = 54,29; % H = 5,88; % N = 13,13.[22])

Nitrosoacetyl-p-amidophenol verlangt:

% C = 53,33; % H = 4,49; % N = 15,60.

Löslich: l: in Alkohol mit dunkelroter F.; diese L. verschmiert nach einiger Zeit; ebenso in Essigäther; nach längerem Stehen wurden daraus wenig rote Kristallnadeln erhalten; in Eisessig und Essigsäureanhydrid beim Erwärmen; sch.: in Chloroform. Kaum in Benzol und Homologen. In Alkalien mit rubinroter F. l.; durch Ansäuern werden daraus rotbraune Flocken gefällt; in kz. Schwefelsäure mit grüngelber F. l.

In essigsaurer Lösung: 5 gr des Phenols (= 1 Mol) würden in Eisessig gel., abgekühlt, und sodann allmählich eine L. von 2,5 gr Natriumnitrit (= 1 Mol) in wenig W. zugegeben. Die Reaktionsflüssigkeit blieb zunächst klar. Erst nach 12-stündigem Stehen erfolgte die Abscheidung eines rotbraunen Körpers, dessen Sm. P. und Zers. sehr hoch lag. Der Schmierencharakter dieses Produktes ließ eine weitere Verarbeitung nicht zu.

Anschließend an diese Versuchsreihe wurden einige N.-Proben derart angeordnet, daß in die auf ca. 12° abgekühlte w. L. des Acetyl-p-amidophenols Stickstofftrioxyd (aus Arsenigsäureanhydrid und Salpetersäure von spez. Gewicht 1,35) eingeleitet wurde. Diese Versuche führten aber teils zu völliger Verharzung der Reaktionsflüssigkeit, teils zur Ausscheidung von dunkelrot bis gelbbraun gef., kristallisierten Produkten, die von den zugleich entstandenen Schmieren nicht gut zu trennen waren.

Alle diese Versuche ließen konstatieren, daß eine sofort eintretende, mehrere Tage andauernde Zersetzung des entstandenen Nitrosokörpers — bei Gegenwart von Wasser — stattfindet, unter Dunkelfärbung desselben von hellgelb auf schwarzbraun und Entwicklung von nitrosen Gasen.

[22]) Die Aufzeichnungen der im I. Teil bei einigen Analysen fehlenden, näheren Zahlenangaben wurden durch die Explosion eines Schwefelsäure-Vakuumexikators zerstört.

Die Gegenwart des Wassers mußte deshalb bei den folgenden N. vermieden werden.

Bevor jedoch eine neue Folge von Versuchen in Angriff genommen werden konnte, war die Frage zu entscheiden, ob p-Amidophenol vielleicht nach erfolgter Diazotierung noch eine Nitrosogruppe in o-Stellung aufzunehmen vermag.

p-Amidophenol wurde daher nach bekannter Art diazotiert, mit ß-Naphtol gekuppelt und so ein schon länger bekannter, alkalilöslicher Farbstoff erhalten, der ungebeizte Wolle bordeauxrot, aber nicht seifenecht anfärbt und in W. sch. l. ist. - Bei einer weiteren Diazotierung wurde soviel Natriumnitrit verwendet, als für eine Diazotierung und nachfolgende N. des p-Amidophenols nötig sind. Es zeigte sich jedoch, daß das Diazoniumchlorid desselben einer N. nicht fähig ist. Mit ß-Naphtol gekuppelt, wurde derselbe Farbstoff wie oben erhalten, der beim nachfolgenden ätylieren und benzylieren die gleichen rotbraunen, nicht seifenechten Ausfärbungen ergab.

Bei Abwesenheit von Wasser.

Mit Stickstofftrioxyd: In die stark abgekühlte Acetonlösung des Acetyl-p-Amidophenols wurde Stickstofftrioxyd (aus Arsenigsäure-Anhydrid und Salpetersäure vom spez. Gew. 1,35) einige Zeit eingeleitet. Nach dem Abdestillieren des Acetons hinterblieb eine gelbbraune Kristallpaste, die, im Vakuum über SO_4H_2 getrocknet, ein dunkelgelbes Pulver vom Sm. P. unc. 121—122°, nach längerem Trocknen bei 80°, 125—126° ergab. Kristallisationsversuche verliefen ergebnislos. Mit h. W. trat unter Verschmierung Zersetzung ein. Die Substanz vom Sm. P. 122° ergab bei der Analyse:

59,58% C; 5,85% H.

Jene von Sm. P. 126°:

60,01% C; 6,82% H; 10,76% N.

Eine in größerem Maßstabe, mit 30 gr des Phenols ausgeführte N. ergab, daß von dem in die Acetonlösung eingeleiteten Stickstofftrioxyd N_2O_3 (= $NO_2 + NO$) hauptsächlich nur Stickstoffdioxyd in Reaktion trat. Infolge der starken Abkühlung des Acetons verdichtete sich das letztere (Sd. P. = 26°) im Versuchskolben, während das entweichende Stickoxyd am Ende des auf-

gesetzten Kühlers als Dioxyd auftrat. Beim Abdestillieren des Acetons entwich viel Stickstoffdioxyd und es hinterblieb eine rubinrote, geléeartige Masse, die allen Kristallisationsversuchen widerstand. Mit h. W. trat zuerst L., dann Schmierenbildung ein. Der Körper war l. l.: in Alkalien mit blutroter F., beim Ansäuern Ausfallen gelber Flocken, in Aceton, Alkohol, Eisessig, Essigäther; schl. l.: in Äther, Chloroform, Benzol; kaum l. in Ligroin. Durch Fällen der Essigesterlösung mit Ligroin wurden neben Schmierenknollen eine geringe Menge gelber Prismen erhalten.

Eine Probe-N. in Eisessig lieferte nur rote Schmieren. Wurde in Acetonlösung „ohne Kühlung" gearbeitet, so erhielt man neben Harz wenig gelbes, kristallinisches Produkt. Das gleiche war der Fall, wenn in absol. alkoholischer L. ohne Kühlung n. wurde. Nun traten hier als zweites Reaktionsprodukt geringe Mengen rubinroter Kristalle auf, vom Roh-Sm. P. 165°, die, nach 1 × Umkristallisation aus sd. W. gelbe Nadeln von Sm. P. 157 160° lieferten, in Alkalien mit roter F. l.

Mit Amylnitrit: Das Acetyl-p-amidophenol wurde in Eisessig gel. und zu der abgekühlten L. allmählich unter gutem Rühren etwas mehr als die berechnete Menge Amylnitrit gegeben, sodann aus der dunkelroten Reaktionsflüssigkeit das Amylacetat mittelst Wasserdampfdestillation entfernt und so ein rotbrauner scheinbar amorpher Körper erhalten, l. l.: in Alkalien mit roter Farbe, ebenso in Alkohol, Aceton; schl. l.: in Benzol und Homologen, Ligroin, kaum in Äther. — Ein kristallisiertes Produkt konnte nicht erhalten werden.

In die absol. alkoholische L. des Phenols, versetzt mit der berechneten Menge Amylnitrit, wurde trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Es trat völlige Verharzung der Lösung ein.

30 gr (= 1 Mol) Acetyl-p-amidophenol wurden in viel Eisessig gel. und in die abgekühlte L. unter starkem Rühren 23,5 gr (= 1 Mol) Amylnitrit allmählich gebracht, die rote Flüssigkeit sodann im Vakuum eingedampft und so eine rubinrote, fadenziehende Gallerte erhalten, die durch längeres Erhitzen mit Essigäther am Rückflußkühler in körniger Abscheidung erhalten werden konnte; kaum l. in W., Benzol, Ligroin; l., aber nur zum Teil l. in Alkohol, Aceton, Eisessig und mit W. oder Ligroin daraus in flockiger Form fällbar. — Bei mehrtägigem Extrahieren der Masse mit Chloroform ging sehr wenig mit gelber F. in L. — Durch

starkes Einengen wurden so etwa 1 gr gelber, glänzender Seidennadeln vom Sm. P. unc. 157—158° erhalten, die sich in Alkali mit roter F. lösten; offenbar das von P. Friedländer beschriebene o-Nitro-p-acetyl-amidophenol.[23]) Leider ging die Substanz beim Trocknen zwecks Analyse durch einen Unglücksfall zu Grunde.

Der mit Chloroform extrahierte, gelbbraune Körper wurde nun mit absol. Alkohol erhitzt und aus der bräunlich gefärbten, mit Tierkohle behandelten L. durch Ligroin wenig gelbes, schleimiges Produkt erhalten, das, nach wiederholtem Lösen und Fällen aus Alkohol eine braune, amorphe Substanz ergab, deren Sm. P. über dem Sd. P. der Schwefelsäure lag, die aber schon bei 320° Dunkelfärbung und Zersetzung zeigte. Ein analysierbares Produkt war nicht zu bekommen.

Der dunkelbraun gef. Rückstand des alkoholischen Auszuges wurde in Eisessig gel., mit Tierkohle erhitzt und mit W. gefällt. Die so öfters wiederholte Operation ergab eine gelbbraune Gelatine, nach dem Trocknen ein schwarzbraunes Pulver, dessen Sm. P. nicht bestimmbar war. Die geringen Mengen, etwa 0,15 gr der so erhaltenen Substanz gestatteten nur eine Stickstoffbestimmung:

0,1444 gr Substanz gaben 11,4 ccm N bei 12° und 711 mm;

erhalten 8,85% N.

Diese Versuchsreihe zeitigte somit zur Hauptsache nicht weiter zu verarbeitende, rote bis braune Schmieren. — Wurden ausnahmsweise kristallisierte Produkte erhalten, so konnten sie für die Analyse nicht weiter gereinigt werden, ohne zu verharzen. Die wenigen Analysenresultate gestatten keine Schlüsse bezügl. des Charakters des Reaktionsproduktes. Die bei + 12 bis +14° C. durchgeführten Versuche lieferten durchwegs Nitrierungsprodukte des Acetyl-p-amidophenols. Die Eigenschaften und der Sm. P. des in alkohol. L. erhaltenen Körpers stimmen auf das Friedländer'sche o-Nitro-acetyl-p-amidophenol. Das gleiche gilt für die aus Chloroform erhaltene, offenbar nur zum kleinsten Teile bei der N. mit Amylnitrit in Eisessig, entstandene Substanz. — Nebenbei bemerkt, übt die salpetrige Säure, deren Menge bezgl. des ersten Teiles dieser Versuchsreihe natürlich ganz willkürlich war, nach C. Schwalbe[24]) als Nebenbestandteil, bezw. im Über-

[23]) Ber. 27/I. 196 (1894).

[24]) Cöth. Chem. Zeitg. 1905 (No. 82) 301.

schuß, auf die Zersetzungsgeschwindigkeit des Reaktionsproduktes einen außerordentlich beschleunigenden, geradezu „vergiftenden“ Einfluß aus.

Nitrosierungen in stark salzsaurer Lösung.

Auf Grund der Angaben des bereits erwähnten Patentes von A. Leonhardt & Comp. versuchte ich nun, durch N. in stark salzsaurer L. zu einem Nitrosoprodukt des Acetyl-p-amidophenols zu gelangen.

Verschiedene, zunächst mit kleinen Mengen (5 gr) des Phenols und den Konzentrationsverhältnissen der obigen Patentangabe (Phenol : W. : kz. Salzsäure = 20 : 210 : 120) durchgeführte Proben ergaben keine übereinstimmenden Reaktionsprodukte. — Einmal wurde ein gelb-brauner, kristallinischer Körper vom Roh-Sm. P. 155—156° erhalten, sch. l. in Äther, Benzol und k. W., sehr leicht in h. und in Alkohol, in Säuren mit gelber, in Alkalien mit roter F. Bei der nächsten N. war das Reaktionsprodukt eine bläulichgraue Substanz von Roh-Sm. P. 125°, der, durch Umkristallisation aus sd. W., auf 280° unc. u. Z. hinaufging; ein anderes Mal ein grauer Körper von sehr niederem Sm. P. (105—110°), der sich mit sd. W. zersetzte. Die Ausbeuten waren schlecht (circ. 30—40%), der größte Teil des Reaktionsproduktes blieb mit gelber F. in der stark salzsauren Flüssigkeit gelöst und verjauchte in kurzer Zeit. — Weitere Versuche mit Variationen in den Konzentrationsverhältnissen führten zu besseren Ausbeuten (bis circ. 65%) und gleichen Reaktionsprodukten. So wurden z. B. 5 gr des Phenols in h. W. (100 gr) gel., unter starkem Rühren unter 0° Cels. abgekühlt und 100 gr kz. Salzsäure zugegeben. In diese allmählich auf —10° abgekühlte L. ließ man nun 2,5 gr Natriumnitrit (= 1 Mol), gel. in wenig W., zutropfen. Die ganze Flüssigkeit färbte sich allmählich gelb. Nach beendeter Reaktion und kurzem, kaltem Stehenlassen ist ein grauweißes Produkt ausgefallen. Zur Kontrolle wurden diesbezügliche N.-Versuche mit gasförmiger, salpetriger Säure ausgeführt. Hier färbte sich die Flüssigkeit beim Einleiten des Stickstofftrioxyds rosarot und trübte sich alsdann infolge der Ausscheidung eines, mit dem obigen identischen, grauweißen Nd. N. in größerem Maßstabe geschahen etwa folgendermaßen: 60 gr Acetyl-p-amidophenol, gelöst in 900 ccm h. W., ließ man allmählich auf

Zimmertemperatur abkühlen und trug sodann diese L. unter starkem Rühren in ein mit Kochsalz-Eis gekühltes Gemisch von 1200 gr kz. Salzsäure und 100 gr Eis ein. Nachdem sich die Flüssigkeit auf -5^0 bis -10^0 abgekühlt hatte, ließ man eine eiskalte L. von 30 gr (= 1 Mol) Natriumnitrit in 200 ccm W. langsam zutropfen, alles unter möglichst heftigem Rühren und guter Kühlung. Nach etwa 2 Stnnden war die Reaktion beendet. Auf der tiefgelben, trüben Flüssigkeit hatte sich dann ein rosagefärbter Schaum abgelagert. Es wurde nun über Nacht stehen gelassen und der dann abgeschiedene, scheinbar gelb gefärbte, kristallinische Nd. nach dem Filtrieren mit Eiswasser gewaschen und auf dem Tonteller im Vakum über Kalk getrocknet. Die dunkelgelbe Substanz von scharfem, stechenden Geruch bräunte sich dabei etwas. Aus dem Filtrat konnte durch Aussalzen noch etwas N.-Körper gewonnen werden. Die Substanz ist kaum l.: in Petroläther, Benzol und Homologen, sch. l.: in Ligroin und Chloroform, l. l.: in Alkohol mit rotbrauner, in Essigäther mit gelber F.; ziemlich l. in k., s. l. in h. W. unter teilweiser Verharzung. Alle diese Lösungsmittel hinterlassen jedoch einen bedeutenden Rückstand von graublauer F. Von Ammoniak und Alkalien wird die Substanz mit rotgelber F. gel., beim Ansäuern wieder in braunen Flocken gefällt. Sie schmilzt bei circ. 130^0, bräunt sich aber schon bei $80-90^0$. Aus wenig Essigester wurden zuerst rotgelbe, nach öfterem Umkristallisieren gelblichweiße, säulenförmige Prismen erhalten, vom Sm. P. unc. 135^0 u. Z. Die Analylse ergab: 45,78% C; 3,71% H; 6,4% u. 6,9% N.

Durch Extraktion mit Eisessig konnte daraus wenig blaugraue Substanz von Sm. P. $289-290^0$ unc. erhalten werden. Der in allen Lösungsmitteln außer Eisessig ul. Rückstand von der Essigester-Kristallisation, Nadelbündel von bläulicher F., ergab den Sm. P. unc. $295-298^0$ u. Z. Das Roh-N.-Produkt lieferte, bei einer nachträglichen Umkristallisation aus sd. W., neben Harz wenig gelbe Prismen vom Sm. P. unc. $150-152^0$ u. Z.

Ein Oxydationsversuch der Rohsubstanz in alkalischer L. mit Ferricyankalium[25]) ergab ein rotbraunes, kristallisiertes Produkt vom Sm. P. unc. 157^0, l.: in Alkalien mit roter F., l. in Alkohol, sch. in Äther und Benzol, offenbar das Friedländer'sche Nitroacetyl-p-amidophenol. Es wurden deshalb, um größere Mengen

[25]) Ber. 17/I 214 (1884). Ber. 7/965 (1874).

der bei Anwendung dieses N.-Verfahrens entstehenden zwei Körper zu erhalten, nochmals N. mit größeren Mengen des Phenols ausgeführt, dabei aber so verfahren, daß das mehrere Tage im Vakuum über Kalk von der Salzsäure befreite Reaktionsprodukt mit k. W. solange ausgezogen wurde, bis keine Gelbfärbung desselben mehr konstatiert werden konnte. Die tiefgelbe L. ergab nach dem Eindampfen gelblichgrüne Krusten, welche, nach mehrmaligem Umkristallisieren aus sd. W., zuerst mit Tierkohle, gelbe, glänzende Nadeln vom Sm. P. unc. 157—158° lieferten. Die Beilstein'sche Halogenprüfungsmethode ergab geringe Mengen Chlor. Nach dem Trocknen bei 110° wurde die Substanz analysiert:

0,1224 gr Substz. gaben 0,2006 gr CO_2 u. 0,0362 gr H_2O.
0,1156 gr Substz. gaben 7,2 ccm N. bei 13° u. 713 mm.
0,1946 gr „ „ 11,8 ccm N. bei 12° u. 715 mm.

Somit gefunden: 44,698% C; 3,31% H; 6,98% u. 6,79% N.

Nach weiterer, zweimaliger Umkristallisation aus W. zeigte die Analysensubstanz den Sm. P. unc. 154—155°, cor. 155,5°. Analyse:

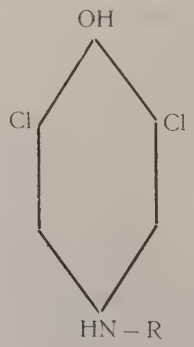
0,1231 gr Substz. gaben 0,1977 gr CO_2 u. 0,0394 gr H_2O.
Cl.-Bestimmung nach Carius: 0,1895 gr Substz. lieferten 0,2424 gr Ag Cl = 0,0599322 gr Cl.

Somit gefunden: 43,80% C; 3,581% H; 31,63% Cl.

Das Friedländer'sche o-Nitro-p-acetylamidophenol fordert: 48,94% C; 4,11% H; 14,32% N.

Ein Dichlor-p-acetylamidophenol verlangt: 43,65% C; 3,21% H; 6,38% N; 32,24% Cl.

Dieser Körper



ist bis jetzt nicht bekannt.

Der bei der Extraktion des Roh-N.-Produktes mit k. W. hinterbleibende, graublaue Rückstand wurde zunächst aus der Eisessiglösung mit W. gefällt und nach öfterem Lösen in 96% Alkohol und Fällen mit W. in fast farblosen Nadeln vom Sm. P. 303° erhalten, wobei sich die Substanz aber schon bei 280° unter Dunkelfärbung teilweise zersetzte. Die Analyse wurde nach dem Trocknen bei 150—160° ausgeführt. Die Beilstein'sche Probe ergab geringen Cl-Gehalt:

0,1368 gr Substz. gaben 0,2648 gr CO_2 u. 0,0524 gr H_2O.
0,0955 gr Substz. gaben 6,6 ccm N bei 11° u. 718 mm.
0,1397 gr Substz. gaben 10,1 ccm N bei 13° u. 719 mm.
Cl-Bestimmung nach Carius: 0,133 gr Substz. gaben 0,0930 gr Ag Cl = 0,02314214 gr Cl.

Somit gefunden: 52,792% C; 4,286% H; 7,85% und 8,17% N; 17,40% Cl.

Ein Monochloracetyl-p-amidophenol fordert: 51,73% C; 4,34% H; 7,52% N; 19,10% Cl.

Ein Monochloracetyl-p-amidophenolacetat: 52,73% C; 4,43% H; 6,17% N; 15,58% Cl.

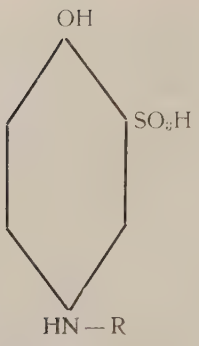
Dahl & Comp.[26]) führen in einem Patent ein Monochloracetyl-p-amidophenol vom Sm. P. 144° an.

Ein weiterer Beweis, daß hier Dichlor- bezw. Monochloracetyl-p-amidophenol vorliegen, durch Prüfung des näheren Verhaltens dieser Körper, kann nicht erbracht werden. Bei dem ersteren Produkt mußte, um auf analysierbare Substanz zu kommen, sehr oft umkristallisiert werden und brachte diese Kristallisation, infolge von teilweiser Verharzung des Körpers durch h. W., große Substanzverluste. Vom letzteren Reaktionsprodukt, das ja in weit geringerer Menge erhalten wurde, blieb bei jedesmaligem Fällen viel in Alkohol gelöst, welche Lösung nach kurzer Zeit verjauchte, sodaß schließlich ca. 1 gr Analysensubstanz resultierte.

Nitrosierungs-Versuche nach vorhergegangener Sulfurierung des Acetyl-p-amidophenols.

Ein Farbstoffpatent von L. Casella & Comp.[27]) besagt unter anderem: „Beim Lösen von Acetyl-p-amidophenol in Schwefelsäure bildet sich quantitativ eine Monosulfosäure:

[26]) D. R. P. No. 147 530 v. 20./I. 1903.
[27]) D. R. P. No. 163 185 v. 18./I. 1903.



nitriert man nun direkt weiter, so tritt eine Nitrogruppe in die andere, noch freie o-Stellung zum Hydroxyl."

Die Erwägung, ob die Sulfogruppe nicht auch einen orientierenden Einfluß auf den Eintritt der Nitrosogruppe ausüben werde, bewogen zu N.-Versuchen der vorher sulfurierten Substanz. Die Sulfurierung des Acetyl-p-amidophenols wurde gemäß den Angaben eines Patentes des obigen Farbwerkes ausgeführt.[28]) In 100 gr Schwefelsäure von 66 Bé wurden 20 gr des Phenols eingetragen u. etwa 2 Stunden auf 95° erwärmt. Die so erhaltene dunkelbraune Sulfurationsflüssigkeit wurde nun auf Eis gegossen und mit W. stark verdünnt. Die F. der Flüssigkeit ging hiebei in blau über. Zu der mit Kochsalz-Eis stark abgekühlten L. wurde dann, unter starkem Rühren, die auf die entstandene Sulfosäure (= 30,6 gr) berechnete Nitritmenge (9,3 gr), gel. in wenig W., sehr allmählich gegeben u. nach beendigter Reaktion die nun gelbrot gef. Flüssigkeit ca. 12 Stunden stehen gelassen. Es hatte sich alsdann ein grauer Nd. abgesetzt, welcher, mehrmals aus sd. W. umkristallisiert, stark lichtbrechende, schwach rosa gef. Blättchen ergab, die sich bei 170—176° momentan zersetzten u. beim Erhitzen auf dem Spatel unter starkem Aufblähen Verkohlung ergaben. Sie sind l. l.: in sd. W. mit gelber F., in Natronlauge mit tiefgelber Fg., die beim Erhitzen allmählich in braun übergeht; beim Ansäuern einer solchen L. fällt nichts mehr aus; in Salpetersäure mit gelber F. beim Erhitzen, in kz. Schwefelsäure beim Erwärmen mit smaragdgrüner F., die, infolge von Verkohlung allmählich in braun übergeht. Die h. w. L. der Substanz liefert mit einer alkalischen β-Naphtollösung eine dunkelrote Fg., mit

[28]) D. R. P. No. 113 337.

einer solchen von α-Naphtol hingegen einen hellblauen Farbstoff, der sich Alkalien und Säuren gegenüber wie Lakmus verhält. Die Substanz wurde nach mehrtägigem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure analysiert:

a) 0,1672 gr Substz. lieferten 0,2045 gr CO_2 u. 0,0447 gr H_2O;
b) 0,1674 gr Substz. lieferten 0,204 gr CO_2 u. 0,0474 gr H_2O;
α) 0,30005 gr Substz. gaben 34,8 ccm N bei 12° u. 721 mm.
β) 0,134 gr Substz. gaben 16,1 ccm N bei 12° u. 705 mm.
S-Bestimmung nach Carius: 0,1446 gr Substz. lieferten 0,1474 gr $BaSO_4$ = 0,02024314 gr S.

Somit gefunden: a) 33,36% C; 2,991% H; b) 33,236% C; 3,169% H; α) 13,19% u. β) 13,35% N; 13,999% S.

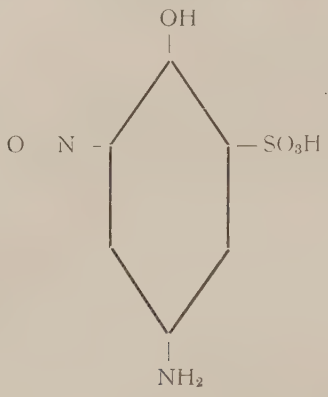
Eine Nitrosoacetyl-p-amidophenolsulfosäure fordert: 36,89% C; 3,10% H; 10,71% N; 12,32% S.

Eine Nitrosoparaamidophenolsulfosäure hingegen verlangt: 31,56% C; 2,65% H; 12,30% N; 14,05% S.

Da die Sulfurierung im Ölbade geschah und deshalb die Temperatur manchmal 100—105° Cels. erreichte, so daß leicht Entacetylierung des Phenols eintreten konnte, so wurde die oben analysierte Substanz zunächst für eine Diazoniumsulfosäure des p-Amidophenols gehalten, umsomehr, als nur ca. 4—5 gr Rohsubstanz erhalten wurden. Das saure Diazoniumsulfat fordert: 24,14% C; 2,03% H; 9,42% N; 21,49% S. Das normale hingegen: 28,89% C; 2,02% H; 11,26% N; 19,30% S.

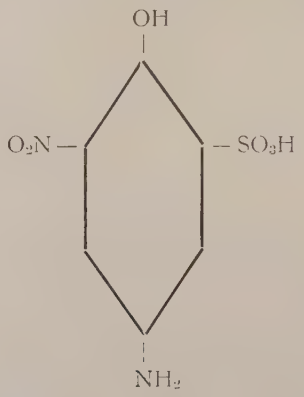
Eine zweite Sulfurierung wurde auf dem W.-Bade (+ $CaCl_2$) ausgeführt. Hier konnte, im Gegensatze zur ersten Sulfuration, über 96° nicht hinausgegangen werden. Durch Eingießen in Kochsalz-L. wurde die Acetyl-p-amidophenolsulfosäure erhalten. Diese ergab, in schwefelsaurer w. L., wie oben n., nur die rotgelb gef. Flüssigkeit, aber keinen Nd. Das Filtrat der ersten N., das noch 25 gr der Sulfosäure, bezw. deren Reaktionsprodukt mit salpeteriger Säure, enthalten mußte, ergab, nach Fällung der Schwefelsäure u. Reduktion in Eisessig-L. mit Zink, wobei Entfärbung der orangeroten Reaktionsflüssigkeit, beim Erkalten aber tiefbraune Fg. eintrat, durch Eindampfen im Vakuum einen dunkelbraun gef. Rückstand, der, mit überschüssiger Thioessigsäure acetyliert, statt der erwarteten Diacetyldiamidophenolsulfosäure „senfölartige Produkte“ lieferte, von deren Untersuchung abgestanden wurde.

Weitere Untersuchungen bezgl. der oben analysierten Substanz, für welche ich die Konstitution



annehme, wurden wegen Zeitmangels nicht durchgeführt.

Eine von der Badischen Anilin- u. Soda-Fabrik aus p-Amidophenol-o-Sulfosäure dargestellte Amidonitrophenolsulfosäure[29])



hat mit dem analysierten Körper ziemlich übereinstimmende Eigenschaften.

Die eigentümliche Farbstoffbildung mit α-Naphtol ist wohl auf die Bildung eines Indophenols zurückzuführen. Vielleicht wurde nach bereits stattgefundener N. eines kleinen Teiles der Sulfosäure dieses Nitrosoprodukt durch die „verseifende" Wirkung der salpetrigen Säure entacetyliert.

[29]) Zusatz-Patent No. 123610 (Kl. 22a) zum D. R. P. No. 121427 vom 13/III. 1898. Centr.-Bl. 1901/II. 797.

Anmerkung zum I. Teil.

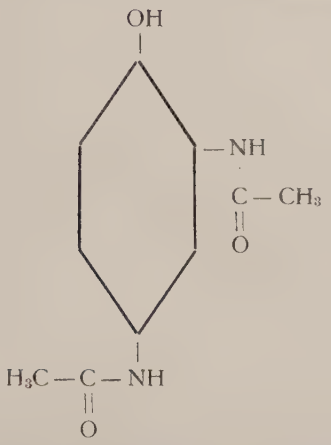
Die „Liebermann'sche Reaktion“[1]) konnte hier keine Anwendung finden, da ja nur einwertige Phenole mit nicht substituierter Para-Stellung u. die mehrwertigen Phenole der Metareihe Dichroïne[2]) liefern. Die Konstitution derselben haben H. Decker u. B. Solonina in einer Abhandlung[3]) „Zur Kenntnis der Nitrosophenolfarbstoffe“ behandelt.

Wurde die obige Reaktion dennoch versucht, so ergab sie nur die F. der betreffenden N.-Produkte in Alkali, das ist eine kirschrote Fg.

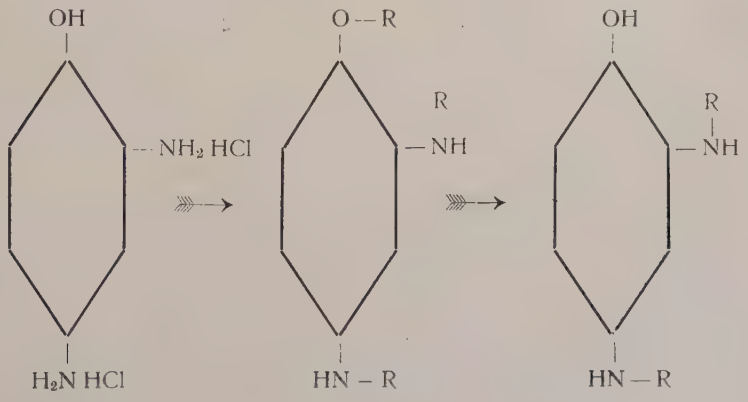
[1]) Ber. 7/248, 806, 1098 (1874). Ber. 17/1875 (1884).
[2]) Georgievics: Farbenchemie, II. Auflage, Pag. 250.
[3]) Centr.-Bl. 1904/I. 273; 1903/II. 876.

II. TEIL.

Über die Nitrosierung des Diacetyldiamidophenols 1·2·4.



Die Darstellungsweise desselben wird von F. Kehrmann u. Gabriel Bahatrian in der Inaugural-Arbeit „Zur Kenntnis des Aminochinons“[30]) beschrieben. Sie gehen vom Diamidophenol 1 · 2 · 4 aus, stellen dessen Triacetylderivat dar und verwandeln dasselbe durch partielle Verseifung mit kalter Natronlauge in das Diacetyldiaminophenol:



[30]) Ber. 31/2399 (1898).

Nähere Vorschriften bezüglich der Mengenverhältnisse sind nicht gegeben und mußte deshalb erst in mehreren Versuchen auf Ausbeute gearbeitet werden.

Das Ausgangsmaterial, salzsaures Diamidophenol 1 · 2 · 4, bezog ich von der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation Berlin-Fotographische Abteilung, u. zwar in zweierlei Form: Zuerst als „Diamidophénol" mit der Bezeichnung „Entwickler"; dann als „Dr. M. Andresen's Amidol" mit der Marke „Agfa-Entwickler", beides farblose Nadeln, welche in Pulverform die Schleimhäute stark reizen; die w. L. bräunt sich rasch und wird durch Eisenchlorid oder Dikaliumdichromat tief dunkelrot gef.

Nach Liebermann-Hörman'scher Vorschrift wurde 1 kg des salzsauren Diamidophenols mit 1 kg frisch geschmolzenem Natriumacetat innig verrieben und alsdann 2,5 - 3 kg Essigsäureanhydrid hinzugefügt. Die Masse erwärmt sich allmählich sehr beträchtlich und nimmt eine schön rosarote Fg.[31]) an. Nach kurzem Erhitzen (20 Minuten) ist dieselbe tief dunkelblau geworden und die Reaktion beendet. Es beruht diese Erscheinung wohl auf Indophenol-Bildung. Die dickflüssige, abgekühlte Masse wird nach und nach in viel k. W. eingetragen und auf dem Wasserbade eingedampft. Man erhält so sofort das Diacetylderivat! Es ist diese Erscheinung wohl darauf zurückzuführen, daß das Phenolacetat durch längeres Erhitzen mit viel W. verseift wird. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt ca. 65 - 70 % d. Th. Die beim Eindampfen schließlich zurückbleibende feste Masse ist Natriumacetat. — Das so erhaltene Rohprodukt von bläulicher F. ergab nach mehrmaligem Umkristallisieren aus sd. W. weiße Nadeln vom Sm. P. cor. 222,1°, die nach dem Trocknen bei 140° analysiert wurden:

0,212 gr Substz. gaben 26,6 ccm N bei 12° u. 700 mm Barometerstd.

Berechnet: 13,488 % N; nach Kehrmann u. Bahatrian 13,30 %; gefunden: 13,85 % N.

Anders verhielt sich das als „Agfa-Entwickler" bezeichnete Amidol bei der Acetylierung. Trotzdem die Mengenverhältnisse die gleichen waren und viel länger erwärmt wurde, blieb die rosarote F. der Reaktionsmasse bestehen. Nachdem letztere in viel W. eingetragen und etwa 1 Stunde auf dem W.-Bade erhitzt worden war, schieden sich aus dieser L. bei längerem Stehen

[31]) Kehrmann u. Prager: Chemiker-Ztg. No. 45 (1906) Pag. 561.

prachtvolle, schwach rosa gef. Bündel von 3—4 cm langen Seidennadeln aus, die nach einmaligem Umkristallisieren aus sd. W. (mit Tierkohle) warzenförmige Ausscheidungen weißer Prismen ergaben, vom Sm. P. unc. 182—183°, wenig l. in k. W., l. l. in sd., Alkohol, Essigsäure, sch. l. in Benzol, mithin das Triacetyldiamidophenol. Dieses lieferte bei der Verseifung mit k. Natronlauge wie oben Diacetyldiamidophenol 1 · 2 · 4. Hier betrugen die Ausbeuten jedoch nur ca. 40—50% d. Th.

Die Bildung einer Aethenyl-Verbindung, wie sie die Theorie bei der Acetylierung von o-Amidophenolen verlangt, konnte nicht beobachtet werden.

Nitrosierung.

85 gr reines Diacetyldiamidophenol vom Sm. P. 220—222° wurden in einem ca. 10 Lt. fassenden Emailgefäß in 4—5 Lt. sd. W. eingetragen, 30 gr 99—100% Eisessig (= ca. 1 Mol) zugegeben, dann die h. Flüssigkeit mittelst eines siebartig durchlochten Turbinenflügels sehr heftig durchgerührt und dabei allmählich auf 0° abgekühlt, so daß sich das Phenol in feinster Verteilung abschied. Nun wurde mit Kochsalz-Eis gekühlt, bis die Temperatur auf —8° bis —10° gesunken war und sodann eine eiskalte L. von 28 gr $NaNO_2$ (= ca. 1 Mol für $NaNO_2 = 70$) innerhalb etwa 2 Stunden aus einer Bürette tropfenweise zugegeben. Dabei war das N.-Gefäß vollkommen in die Kältemischung eingebettet, abgesehen von den Öffnungen für den Rührer und die Bürette verschlossen und mit einer Eisschicht bedeckt, sodaß durch das fortwährend zutropfende Eiswasser die Temperatur der Reaktionsflüssigkeit möglichst tief gehalten wurde. Die Entwicklung salpetrigsaurer Dämpfe war infolgedessen sehr gering. Nach etwa drei Stunden war die Reaktion beendet, d. h. das ganze Gefäß mit einer zitronengelben, schaumigen Masse gefüllt. Nach kurzem k. Stehen wurde abfiltriert und der aus feinsten, förmlich zusammengewobenen Nadeln bestehende Filz auf Tonteller gestrichen. Die so erhaltene Rohsubstanz zeigte den Sm. P. 214°. Vom Tonteller zurückgehaltene, geringe Mengen des Körpers nahmen durch Wärmestrahlung eine weinrote Fg. an und wurden dadurch in k. W. s. l. l., was vermuten ließ, daß diese Erscheinung mit einer Oxydation, etwa zu einem Nitroprodukt, zusammenhänge. Mit größeren Mengen der Substanz in dieser Richtung vorgenommene

Versuche führten aber nur zur Verkohlung. — Durch mehrmalige Umkristallisation aus sd. W. ging der Sm. P. des Reaktionsproduktes auf 216° unc. u. Z. hinauf. Aus kz. w. L. wurde der Körper hiebei in Form eines zitronengelben Nadelfilzes, aus verdünnten L. in rotbraunen, seidenglänzenden Nadeln erhalten. L. l.: in Alkohol, Aceton, Essigester, Eisessig, ebenso in Ammoniak, Alkalien und Alkalikarbonaten schon in der Kälte mit kirsch- bis bläulichroter F. Beim Ansäuern liefern letztere L. den ursprünglichen N.-Körper. Etwas schwerer l. in viel sd. W. mit blutroter F., die beim Verdünnen orangerot wird; noch schwerer in k. W., Chloroform; kaum in Äther, Benzol u. Homologen; ul. in Ligroin und Petroläther. Von verd. Säuren wird er kaum angegriffen in der Kälte; beim Erhitzen erfolgt, wie auch mit Natronlauge, Verseifung unter Braunfärbung u. Verschmierung. Kz. Schwefelsäure und Salzsäure nehmen ihn mit gelber, kz. Salpetersäure infolge starker Entwickelung von Stickstoffdioxyd mit braunroter F. auf. In Pulverform stellt die Substanz eine leicht stäubende und die Schleimhäute reizende, zitronengelbe Masse dar. Langsam über 170° erhitzt, sublimiert sie in geringen Mengen in Gestalt perlmutterglänzender, ziegelroter Blättchen. Auf dem Spatel erhitzt, zersetzt sich der Körper momentan unter Entwickelung von rotbraunen, stechend riechenden Dämpfen. Die „Liebermannsche Reaktion“ ergab die blutrote Fg. der Alkali-L. Sie konnte aus denselben Gründen, wie oben angeführt, nicht erhalten werden.

Die bei 110—130° getrocknete Substanz wurde analysiert:

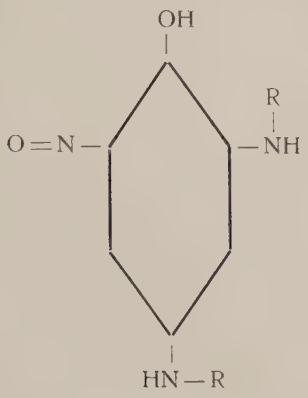
I. 0,1423 gr Substz. gaben 0,2469 gr CO_2 und 0,0924 gr H_2O;
II. 0,1517 „ „ „ 0,2693 „ CO_2 „ 0,0855 „ H_2O;
III. 0,1118 „ „ „ 0,1924 „ CO_2 „ 0,0355 „ H_2O;
IV. 0,1399 „ „ „ 0,250 „ CO_2 „ 0,0661 „ H_2O;
V. 0,119 „ „ „ 0,2154 „ CO_2 „ 0,0654 „ H_2O;

0,2515 gr Substz. lieferten 39,8 ccm N bei 22° Cels. und 716 mm Baromtrstd.

Somit gefunden:

	% C	% H	% N
I.	47,32	7,27	17,26
II.	48,41	6,31	—
III.	46,93	3,55	—
IV.	48,73	5,29	—
V.	49,36	6,16	—

Das bisher noch nicht dargestellte Nitrosodiacetyldiamidophenol 1 · 2 · 4 · 6



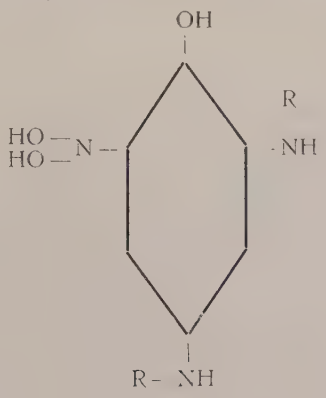
verlangt: 50,59 % C; 4,67 % H; 17,71 % N.

Die wenig übereinstimmenden Analysenzahlen ließen schließen, daß die Substanz in irgend einer Form noch W. gebunden enthielt, welches sie erst über 130° abgab.

Nitrosodiacetyldiamidophenol + 1 H_2O fordert: 47,02 % C; 5,13 % H; 16,50 % N.

« + ½ H_2O hingegen: 48,74 % C; 4,91 % H; 17,11 % N.

Eine Kristallwasserbestimmung mit lufttrockener Analysensubstanz führte zu keinem Resultat: Angewendet 2,0952 gr. Gewichtskonstants nach 8stdg. Trocknen bei 160–170°. Der Nitroso-Körper + 1 H_2O verlangt 7,059 % H_2O; gefunden 0,0442 gr = 2,1 % H_2O. Eine höhere Trockentemperatur führte zur Braunfärbung und teilweisen Zersetzung der Substanz. Dies gab zur Vermutung Anlaß, daß der Nitroso-Körper das W. als Konstitutionswasser enthalte, etwa in der Art:



Um diese Frage definitiv zu entscheiden, suchte ich auf anderem Wege zu analysierbarer Substanz zu gelangen. Hiebei wurde der Umstand berücksichtigt, daß die F. des Nitroso-Körpers beim Trocknen von zitronengelb in dunkelorange überging, also eventuell Oberflächenoxydation eintrat. Deshalb wurde nun mehrmals aus W. umkristallisiertes Produkt in einer Gattermann'schen Kugel im Vakuum auf dem W.-Bade getrocknet und 8–10 Tage mit reinem, wasserfreien Toluol extrahiert. Es ging wenig mit gelber F. in L. und wurden so allmählich ca. 1 gr schön dunkelgelber, glänzender Nadeln erhalten, welche, nochmals aus Toluol umkristallisiert und bei 150—170° getrocknet, den Sm. P. cor. 203,5° u. Z. ergaben, l. in Alkalien mit blutroter F. Der Körper wurde analysiert:

α) 0,1106 gr Substz. gaben 16,1 ccm N bei 11° und 708 mm Bmtstd.
β) 0,1068 „ „ „ 15,7 „ N „ 13° „ 709 „ „
I) 0,1124 „ „ „ 0,2046 gr CO_2 und 0,0496 gr H_2O;
II) 0,1407 „ „ „ 0,2576 „ CO_2 „ 0,0598 „ H_2O;
III) 0,0704 „ „ „ 0,1298 „ CO_2 „ 0,0324 „ H_2O;

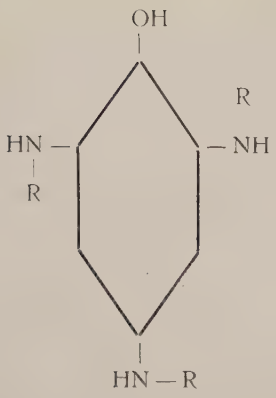
Somit gefunden: I) 49,64% C und 4,94% H. II) 49,97% C und 4,76% H. III) 50,284% C und 5,15% H. α) 16,31% und β) 16,38% } N.

Diese Analysen bestätigten mir die Annahme, daß hier der Nitrosokörper vorliege, der, aus W. umkristallisiert, 1 Molekül desselben chemisch gebunden enthält.

Die wässerige Lösung der Substanz reagiert stark sauer und lieferte auch nach tagelangem Erhitzen am Rückflußkühler das unveränderte N.-Produkt vom Sm. P. 216°.

Konstitutions-Bestimmung.

War die Nitroso-Gruppe wirklich in die andere o-Stellung zum Phenol-Hydroxyl getreten, so war bei der Reduktion Diacetyltriaminophenol 1 · 2 · 4 · 6 und, da dieses noch nicht bekannt ist, auch schwer isolierbar sein dürfte, durch nachfolgende Acetylierung der Amidogruppe in 6-Stellung Triacetyltriamidophenol 1 · 2 · 4 · 6



zu erwarten. Dasselbe ist im Jahre 1883 von E. Bamberger durch Reduktion der Pikrinsäure und darauffolgende Acetylierung[32]) dargestellt worden.

Reduktion des Nitrosierungs-Produktes.

Hiebei mußte natürlich eine Reduktionsmethode gewählt werden, welche nicht zugleich eine Verseifung der beiden Acetylgruppen herbeiführte. Sie konnte also nur in Eisessig-L. ausgeführt werden. 20 gr des Nitroso-Körpers (= 1 Mol) wurden in viel Eisessig gel., 18,6 gr Zinn (= 2 Mol) in Staniolform eingetragen und erhitzt. Das Zinn, das ja bekanntlich von Eisessig selbst in der Siedehitze nicht angegriffen wird, löste sich momentan. Nach dem Erkalten schied sich aus der rotbraunen Flüssigkeit eine weiße, gallertartige Masse aus, die sich beim Erhitzen wieder löste. Der nach dem Abdestillieren des Eisessigs erhaltene, braune, leimartige Rückstand wurde mit Alkohol extrahiert; nach dem Verdampfen des letzteren das erhaltene, fast weiße Produkt aus sd. W. umkristallisiert und so bräunlich gef., glänzende, tafelartige Blättchen vom Sm. P. unc. 280—282°, die sich schon bei 260° unter Dunkelfärbung teilweise zersetzten, erhalten; die Ausbeute bei diesem Verfahren war jedoch so gering und die Trennung der organischen Substanz von der m-Zinnsäure so langwierig, daß weitere Reduktionen mit Zink ausgeführt wurden. Zu diesem Zweck wurden wiederum 20 gr Nitrosierungsprodukt (= 1 Mol) in überschüssigem Eisessig gel., ca. 18 gr Zink (= 2—3 Mol) in die sd. L. eingetragen und erhitzt. Nach 6—8 Stunden war alles Zn gel.; nach dem Abfiltrieren des abgeschiedenen Zinkacetats

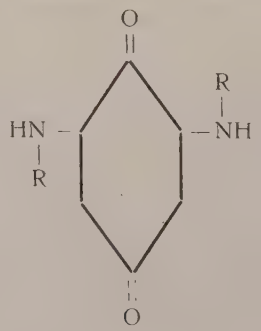
[32]) Ber. 16/II. 2400 und 2402. Monatshefte 16/263. Ber. 30/183 (1897).

wurde der Rest des Zn als Zinksulfid gefällt, das Filtrat im Vakuum eingedampft und die braune, leimartige Masse mit überschüssiger Thioessigsäure auf dem W.-Bade erwärmt; nach dem Abdestillieren der letzteren wurde der jetzt dunkelbraune Rückstand mit warmem W. ausgewaschen und in 96% Alkohol gel. Nach zweimaliger Umkristallisation wurde so der Reduktionskörper in Form von rosa gef. Nadeln erhalten, vom Sm. P. unc. 286—288° u. Z. nach vorhergegangener Braunfärbung bei 265—270°. Nach weiteren Umkristallisationen aus sd. W. mit Tierkohle ging der Sm. P. auf 278 – 279° unc. herab. Die korrigierte Bestimmung ergab keine prägnanten Sm. P., sondern nur Zersetzungspunkte, 282°, 285°, 291,5°. Von der bei 150—160° getrockneten Substanz wurden Stickstoffbestimmungen ausgeführt:

I) 0,157 gr Substz. lieferten 23 ccm N bei 12° und 704 mm.
II) 0,1703 „ „ „ 24,4 „ N „ 9° „ 710 „

Berechnet für Triacetyltriamidophenol 15,85% N; nach Oettinger 15,83 und 15,77%. Gefunden: I) 16,26% und II) 16,20% N.

Eine geringe Menge des nicht acetylierten Reduktions-Körpers wurde diazotiert, mit β-Naphtol gekuppelt und so ein roter Farbstoff erhalten, der, ausgefärbt, sich an der Luft allmählich bräunte. Die Waschflüssigkeit des Triacetyltriamidophenols ergab, eingedampft, ledergelbe Flocken in der rotbraunen Flüssigkeit, bald aber eine völlig klare, purpurrote L. Probeausfärbungen auf gebeizter Baumwolle ergaben hellrote bis rosa, wasch- und seifenechte, aber säureempfindliche Nüancen. Triacetyltriamidophenol ist in sd. W., Alkohol und Essigsäure l. l.; die rötlich gef. L. nehmen auf Zusatz von Mineralsäuren gelbe F. an. In der w. L. des Reduktionskörpers entstand durch Zugabe von Eisenchloridlösung nach einiger Zeit die Abscheidung von glänzenden, gelben, dem Jodblei ähnlichen Blättchen — Diacetyldiamidochinon



eine für die Anwesenheit von Triacetyltriamidophenol charakteristische Verbindung. Sie ist l. in sd. Eisessig, kaum in Alkohol und W. Das nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Eisessig erhaltene Produkt zeigte nach dem Trocknen bei 150—160° den Sm. P. unc. 265—270° u. Z. unter Schwarzfärbung. Analyse:

0,1283 gr Substz. lieferten 14,8 ccm N bei 11° und 708 mm.

Berechnet: 12,64% N; nach E. Bamberger: 12,61, 13,02%; Gefunden 12,92% N.

Der Konstitutions-Beweis war hiemit geliefert; bei der N. wurde also die andere o-Stellung zum Phenol-Hydroxyl besetzt.

Die Beobachtung E. Bambergers bezgl. der Unmöglichkeit einer Nitrierung des Triacetyltriamidophenols wurde insofern einer Prüfung unterzogen, als das Phenol nicht in rauchende Salpetersäure eingetragen wurde, sondern in sehr viel Eisessig gel. und, bei starker Abkühlung, mit Eisessig verdünnte kz. Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,4 sehr allmählich zugegeben wurde. Der kristallisierte Eisessig nahm dabei zunächst smaragdgrüne, dunkelblaue, dunkelrote und schließlich braungelbe Farbe an. Nach längerem Stehen bei Zimmertemperatur schied sich ein gelber Körper ab, der, aus Eisessig umkristallisiert, die bekannten gelben Blättchen des Diacetyldiamidochinons ergab.

Das Triacetyltriamidophenol ist also, auch wenn die Acetylgruppen möglichst gegen Verseifung geschützt werden, einer Nitrierung nicht zugänglich.

Verhalten des Nitrosierungs-Körpers gegen Schwefelalkali.

Anschließend an den Konstitutionsbeweis wurde das Nitroso-Produkt einer gelinden Reduktion mit Schwefelnatrium unterworfen. Die dunkelrote F. der L. geht dabei nach längerem Kochen plötzlich in smaragdgrün über, welche Fg. sich bei weiterem Erhitzen allmählich vertieft. Mit W. verdünnt, wird die F. der L. blau und reagiert wie Lakmus. Wird in der kz. grünen Schwefelnatrium-L. Baumwolle ausgefärbt, so vertieft sich die zunächst schmutziggrüne Nüance der Ausfärbung auf Schwarz, infolge von Oxydation an der Luft. Das glänzend schwarz gefärbte Zeug blutet jedoch stark. Mit Schwefel und Schwefelnatrium unternommene Reduktionen führten zu denselben Resultaten. Man scheint es hier mit einer gleichzeitig reduzierenden und ent-

acetylierenden Wirkung des Schwefelnatriums zu tun zu haben. Bezügl. dieser letzteren Eigenschaft des Schwefelnatriums hat ja die Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation Berlin ein Patent genommen.

Verseifung der Acetylgruppen.

Mit Säuren: Die Entacetylierung des Nitroso-Körpers, mit kz. Schwefelsäure (1 : 2) durchgeführt, wurde mit Eisenchlorid nachgewiesen. Das mit der Schwefelsäure längere Zeit erwärmte Produkt gibt mit Eisenchlorid sofort die dunkelbraune Aminophenolreaktion. Wird die Substanz jedoch direkt mit einer Eisenchloridlösung erhitzt, so kann zunächst keine Fg. konstatiert werden. Erst infolge der allmählich entacetylierenden Salzsäure der Eisenchloridlösung tritt langsam Braunfärbung ein.

Werden die Acetylgruppen mit halb kz. Salzsäure verseift und sodann diazotiert, so ergibt die Kuppelung mit

β-Naphtol: eine dunkelrote Fg.; mit

α-Naphtol: einen dunkelvioletten, gut auftragenden Farbstoff.

Mit Laugen: Gegen Alkalien, speziell Natronlauge, ist der Körper verhältnismäßig widerstandsfähig; zweistündiges Erhitzen der alkalischen L. auf dem W.-Bade führten nur zu ganz geringer Verseifung. Erst etwa einstündiges Erhitzen auf freier Flamme brachte Verseifung und völlige Verschmierung unter Braunfärbung.

Quantitative Verseifung:

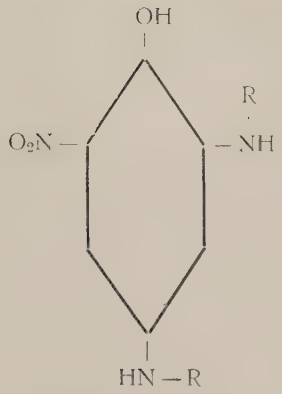
2,5104 gr lufttrockner Substanz wurden in 70 ccm titrierter Kalilauge gel. und etwa ½ Stunde zum Sieden erhitzt. Nachdem Verseifung, unter Braunfärbung der L., eingetreten war, wurde stark mit W. verdünnt und die überschüssige Lauge mit Norm.-Salzsäure zurücktitriert; Indikator → Methylorange:

100 ccm der KOH-L. enthalten 2,24 gr KOH. Somit die verwendeten 70 ccm 1,568 gr KOH. Beim Zurücktitrieren wurden an Norm.-HCl verbraucht: 8,3 ccm = 0,465 gr KOH. Somit Gesamtmenge der zur Verseifung benötigten Lauge: 1,103 gr KOH, entsprechend 0,845 gr CH_3CO.

Nitrosodiacetyldiamidophenol 1 · 2 · 4 · 6 + 1 H_2O fordert: 33,71 % CH_3CO; gefunden: 33,67 % CH_3CO.

Oxydations-Versuche des Nitroso-Körpers.

Die nächste Oxydationsstufe des N.-Produktes, das Nitrodiacetyldiaminophenol 1 · 2 · 4 · 6



ist noch nicht bekannt. Dagegen wurde im März 1906 von Casella & Comp. ein Patent[33]) angemeldet, betreff: „Darstellung von Nitro-o-amino-p-acetylaminophenol." Sie erhalten unter anderem dasselbe, indem sie das Dinitro-2.6.-p-acetylaminophenol einer gelinden Reduktion mit Schwefelnatrium unterwerfen.

Wie schon erwähnt, löst sich die Nitroso-Verbindung in kz. Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) unter starker Entwicklung von Stickstoffdioxyd mit rotbrauner F. Wurde die Substanz in größerer Menge allmählich in die Salpetersäure — bei Zimmertemperatur — eingetragen, so trat sogleich eine gewaltige Entwickelung von Stickstoffdioxyd auf, ähnlich jener bei der Darstellung von Oxalsäure aus Zucker. Nach dem Verdünnen mit W. und Eindampfen wurden so große, prismatische Tafeln erhalten, die nach dem Trocknen ein gelbliches Pulver lieferten. Dasselbe konnte aus wenig, mit Salpetersäure angesäuertem W. umkristallisiert werden und ergab farblose, tafelförmige Prismen, s. l. l. in W., sch. in Alkohol, welche an der Luft verwittern. Der Sm. P. der lufttrockenen Kristalle war 100—102°, der im Vakuum über Schwefelsäure getrockneten 188—189°. Beim Erwärmen einer angesäuerten, w. L. mit einer Permanganatlösung wurde letztere sofort entfärbt.

Das Endprodukt war hier also Oxalsäure.

Wurde die Temperatur der kz. Salpetersäure beim Eintragen der Nitrosoverbindung auf —10 bis —15° gehalten, so war die Entwickelung von Dioxyd-Dämpfen sehr gering. Die nach beendigter Reaktion blutrote Flüssigkeit wurde stark mit W. verdünnt und mit Soda neutralisiert. Beim Eindampfen wurden

[33]) D. R. P. No. 12182 C. Kl. 12.

reichliche Mengen farbloser Kristalle erhalten, welche sich als ein Gemenge von Natriumoxalat und Natriumnitrat erwiesen. Durch das beigemengte Oxalat hatte der Natronsalpeter seine Hykroskopität verloren.

Der in Eisessiglösung ausgeführte, analoge Oxydationsversuch verlief ebenso ergebnislos.

„Die Oxydation mit Salpetersäure führte also zu völliger Ring-Spaltung.“ Demgemäß waren nun andere Oxydationsmethoden zu wählen.

Die Oxydation mit Permanganat in alkalischer L. ergab nur schwarze Schmieren. Bemerkenswert ist der dabei auftretende Blausäure-Geruch.

Versuche mit dem Fittig'schen Gemisch lieferten schließlich zur Hauptsache nur grüne Chromschwefelsäuren.

Oxydationsversuch mit Caro's Flüssigkeit: 20 gr (= 1 Mol) der Substanz wurden in eine Mischung von 22 gr kz. Schwefelsäure und 20 gr Kaliumpersulfat (= 1 Mol), mit Eis auf 100 ccm aufgefüllt, eingetragen und auf dem W.-Bade auf ca. 60° erwärmt. Nach längerem Stehen erfolgte die Ausscheidung eines dunkelgrünen Nd., der, aus W. mit Tierkohle umkristallisiert, das Ausgangsprodukt vom Sm. P. 216° ergab (12 gr). Merkwürdig ist hier die tiefgrüne F. des Rohproduktes.

Ebensowenig wirkte Ferricyankalium auf die Alkalikarbonat-L. des Nitroso-Körpers ein. Letzterer zeigte jedoch als Endprodukt dieses Oxydationsversuches, einmal umkristallisiert, in dünnster Schicht grüne Oberflächenfarbe, die nicht, wie beim Ausgangsprodukt, durch Wärmebestrahlung in purpurrote F. überging.

Wasserstoffsuperoxyd, in wässeriger und ammoniakalischer L. angewendet, ließen die Substanz völlig unverändert.

Die Oxydationsversuche wurden nunmehr aufgegeben.

Verhalten des Nitrosierungs-Produktes in der Schwefel-Schmelze.

Dieselbe wurde analog der Immedialschwarz-Schmelze ausgeführt:

a) 20 gr S wurden in eine L. von 50 gr Schwefelnatrium in 15 ccm W. eingetragen, im Ölbade bis zur völligen L. erwärmt; sodann 10 gr des N.-Körpers eingegeben und die Temperatur der Schmelze etwa 2 Stunden auf 170° gehalten.

b) Bei weiteren Schmelzen mit den gleichen Mengenverhältnissen wurde etwa 3 Std. auf 220° erhitzt.

c) Schmelzen in dem Verhältnis ($Na_2S + 2H_2O$): S: Subst. = 25:5:5 wurden ebenfalls 3 Std. auf 220° gehalten.

Die Ausfärbungen auf Baumwolle ergaben: a) Hellgraue; b) und c) dunkelbraune Nüancen, welche gut auftrugen, wasch-, licht-, seifen-, säure- und alkali-echt sind. Durch längeres Erhitzen in einer Wasserstoffsuperoxyd-L. (30 Gewichts-%) tritt Entfärbung ein.

Reaktionen auf die Nitroso-Gruppe.

Die diesbezügl. Versuche verliefen völlig ergebnislos.

Das N.-Produkt reagierte nicht: Mit aromatischen Aminen, wie Anilin; mit freiem Phenylhydrazin in alkoholischer L.; „ohne Lösungsmittel" erfolgte bei 128—130° eine plötzliche, sehr heftige Reaktion, unter Entwickelung von gelben, stark nach Benzol riechenden und das aufgesetzte Kühlrohr verharzenden Dämpfen. Der braune Schmierenrückstand war nicht weiter zu verarbeiten. Mit Hydroxylamin in alkoholischer L. wurde, statt des erwarteten Farbstoffs aus dem Isodiazohydrat[34]) und α-Naphtol, ein voluminöser, purpurroter Körper erhalten, welcher getrocknet ein leuchtend rotes Pulver ergab, das bei 310-320° momentan verpuffte und sich als die Natriumverbindung des Nitroso-Körpers erwies, da zur Freimachung des Hydroxylamins aus der salzsauren Base Soda verwendet worden war.

Darstellung der Alkaliverbindungen.

Beispiel: 30 gr (1 Mol) N-Produkt wurden in viel absolutem Alkohol gel. und mit 8 gr (1 Mol) Natriumalkoholat einige Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Nach kurzer Zeit ist das Reaktionsgefäß mit einem ziegelroten Brei erfüllt, der getrocknet ein dunkelrotes, kristallinisches Pulver ergibt, l. l. in k. W. mit gelbroter F., sch. in absol. Alkohol und fast allen anderen Lösungsmitteln.

Gleicherweise wird mit Kaliumalkoholat die Kaliumverbindung erhalten, welche im übrigen ganz der Natriumverbindung gleicht; nur ist sie dunkler gefärbt. Beide Verbindungen zeichnen sich

[34]) Ber. 28/1218 (1895).

durch ihre ganz enorme Wasserlöslichkeit aus. In kz. Alkalien sind sie kaum l.

Ammoniumverbindung: Wird der Nitroso-Körper in überschüssigem Schwefelammonium gel., so erstarrt die dunkelrote Flüssigkeit plötzlich zu einer Masse von gelbroten Nadeln, die in k. W. s. l. l. sind, bei Kristallisationsversuchen jedoch sofort wieder das N.-Produkt vom Sm. P. 216° ergaben und mit Kalilauge beim Erwärmen Ammoniak lieferten.

Zwecks einer Kalium-Bestimmung wurde die Kaliumverbindung, zur Entfernung von noch unverändertem Nitroso-Körper, mehrmals mit Aceton und absol. Alkohol extrahiert und nach dem Trocknen bei 150° analysiert:

I) Nach Kämmerer:[35]) 0,6489 gr Substanz gaben 0,1832 gr K_2SO_4 = 0,08227 gr K.

II) 0,5316 gr gaben 0,1561 gr K_2SO_4 = 0,0701 gr K.

Berechnet für die Kaliumverbindung des Diacetyldiamidoorthochinonmonoxims: 14,218 % K.

Gefunden: I) 12,68 % und II) 13,187 % K.

Da zunächst von der Kaliumverbindung durch Umkristallisation analysenreine Substanz nicht erhalten werden konnte, so wurde von weiteren Bestimmungen abgesehen.

Die Alkaliverbindungen ergeben auf Zusatz von Säuren den N.-Körper vom Sm. P. unc. 216°.

Erdalkaliverbindungen und solche der schweren Metalle, durch Zusatz der betreffenden Metallsalz-L. zu jener der Natriumverbindung, konnten nicht isoliert werden.

Die nun folgende Versuchsreihe, welche sich mit der Frage beschäftigte, ob das Metall der obigen Alkaliverbindungen durch Alkyl, Benzyl, Acetyl, Benzoyl, unter Bildung von Äthern, substituiert werden könnte, zeitigte nur negative Resultate.

Methylierungsversuche mit Methyljodid, in methylalkoholischer L., ergaben nach stundenlangem Erhitzen wieder das Ausgangsprodukt, dasselbe jedoch sehr schön kristallisiert (in Blättchen!). Mit Dimetylsulfat in alkalischer L. verschmierte die N.-Substanz. Benzylierungen, in alkoholischer L. mit Benzylchlorid, lieferten zum Teil das Ausgangsprodukt, die Natriumverbindung; zum Teil den N.-Körper selbst.

[35]) H. Meyer: „Analyse", Pag. 202.

Versuche, die Gruppe $-C(=O)-O-C_2H_5$ mittelst Chlorkohlensäureätylester, in ätherischer Suspension, einzuführen, ergaben Verschmierung.

Ähnlich wirkte Benzoylchlorid, nach Schotten-Baumann in Reaktion mit der Natriumverbindung gebracht.

Wurde dieselbe in viel Äther suspendiert und mit viel überschüssigem Acetylchlorid mehrere Tage am Rückflußkühler erhitzt, so ging die rote F. des Ausgangsproduktes allmählich in schmutziggelb über. Zugleich traten während der ganzen Reaktionsdauer Stickoxyd und Salzsäure, letztere besonders stark, auf. Das gelbbraune Reaktionsprodukt lieferte, mit Äther gewaschen, graue, stark lichtbrechende Blättchen, welche aber mangels eines geeigneten Kristallisationsmittels nicht weiter untersucht wurden.

Hatten schon die ersten Analysen des N.-Produktes mich veranlaßt, an der Einheitlichkeit der Substanz zu zweifeln; war mir die Unmöglichkeit, zu einer höheren Oxydationsstufe zu gelangen, fast unerklärlich; so mußte die durch die obigen Versuche erwiesene, für eine Nitrosoverbindung, die durchwegs sehr reaktionsfähig sind, ganz ungewöhnliche Stabilität, schließlich auf den Gedanken führen, „bei der N. des Diacetyldiamidophenols 1·2·4 könnte ja auch sofort, bezw. zur Hauptsache, der Nitrokörper entstanden sein.“

In diesem Falle mußte durch vorsichtige Nitrierung des Diacetyldiamidophenols 1 · 2 · 4 das Nitrosierungs-Produkt vom Sm. P. 216° erhalten werden.

Nitrierung des Diacetyldiamidophenols 1 · 2 · 4.

Zu diesem Zwecke wurden 15 gr (1 Mol) des Phenols vom Sm. P. 222° in viel Eisessig gel. und zu der stark gekühlten L. 8 gr (ca. 1 Mol) Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 allmählich zugegeben. Die Entwickelung von Stickstoffdioxyddämpfen mußte dabei durch möglichste Abkühlung vermieden werden. Der rotbraun gef., kristallisierte Eisessig nimmt dabei zunächst Gelb-, dann Grün- und wieder Rot-Fg. an. Da auch nach längerem Stehen aus der Reaktionsflüssigkeit nichts ausfiel, wurde die zur

Phenolatbildung nötige Menge Silbernitrat, das ist 12,5 gr, zugegeben und auf dem W.-Bade schwach erwärmt. Alsbald schied sich das Phenolat in Form eines braunschwarzen Nd. aus, der, mit h. W. und dann mit Alkohol und Äther ausgewaschen, in trockenem Zustande ein schwarzbraunes, glänzend kristallinisches Pulver darstellt, fast unlöslich in allen Lösungsmitteln, von widerlichem, die Schleimhäute äußerst heftig reizendem Geruch. Beim Erhitzen mit Natronlauge wird das Phenolat verseift und oxydiert sich, unter Bildung eines Silberspiegels. Mit Säuren versetzt, ergibt das Phenolat einen voluminösen, gelben Körper vom Sm. P. unc. 216°. Auf dem Spatel erhitzt, verpufft es unter Entwickelung stickender, brauner Dämpfe. Rohausbeute 40—50 % d. Th. Behufs Analyse wurde der Körper im Trockenschranke bei 110° gehalten, wobei er sich fast schwarz färbte. Da aber bei dieser Temperatur Gewichtskonstanz nicht erhalten werden konnte, wurde stufenweise bis auf 140° Trockentemperatur gegangen, bei welcher Temperatur jedoch plötzlich die ganze Masse mit großer Heftigkeit verpuffte. Weitere Versuche, Analysensubstanzen zu erhalten, verliefen ebenso ergebnislos. Das bei 115—120° getrocknete Phenolat ergab keine Konstanz, sondern nahm während des Wägens stetig zu (z. B. innerhalb von 5 Minuten um 1 ctgr!); höhere Trockentemperaturen führten wiederum zur Verpuffung.

Bei einer weiteren Nitrierung wurde zufällig in verdünnter Eisessig-L. gearbeitet und rauchende Salpetersäure vom spez. Gew. 1,48 im Überschusse verwendet. Nach beendigter Nitrierung schied sich sofort ein gelber Körper ab, der, aus sd. W. mit Tierkohle umkristallisiert, den Sm. P. unc. 216° ergab, und, bezügl. der Eigenschaften und des Verhaltens, „mit dem Nitrosierungs-Produkte völlige Übereinstimmung zeigte."

Der noch mehrmals aus W. umkristallisierte Nitrokörper, der nun, bei 140—150° getrocknet, den Sm. P. cor. 218,5° u. Z. zeigte, wurde analysiert:

0,1192 gr Substz. gaben 18,2 ccm N bei 12° und 711 mm.

Gefunden: 17,11 % N.

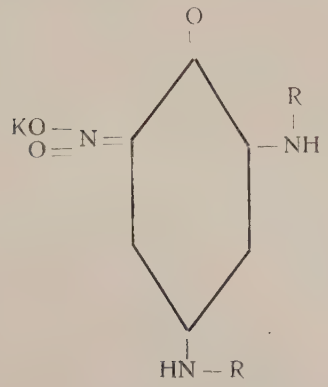
Nitrodiacetyldiamidophenol 1 · 2 · 4 · 6 fordert: 16,64 % N.

Die oben beschriebene Kaliumverbindung der N.-Substanz mußte nun vollständig analysiert werden. Zu diesem Zwecke

wurde sie, um analysenreine Substanz zu erhalten, mehrere Tage mit Methylalkohol am Rückflußkühler erhitzt und so in glänzenden, blätterförmigen Nadeln erhalten. Dieses Produkt wurde bei 150—170° getrocknet und analysiert:

I. 0,1914 gr Substz. gaben 0,2919 gr CO_2 und 0,0662 gr H_2O;
II. 0,1606 „ „ „ 0,2428 „ CO_2 „ 0,0583 „ H_2O;
III. 0,1505 „ „ „ 0,2328 „ CO_2 „ 0,0509 „ H_2O;
0,1373 „ „ lieferten 18,1 ccm N bei 12° und 705 mm.

Gefunden: I. 41,59% C; 3,87% H; 14,66% N.
II. 41,23% C; 4,06% H.
III. 42,18% C; 3,78% H.
12,68% und 13,19% K.[36])



fordert: 41,12% C; 4,15% H; 14,45% N; 13,44% K.

Sodann wurden die bei den verschiedenen Oxydationsversuchen zurückerhaltenen Mengen des N.-Produktes vom Sm. P. unc. 215—216° mehrmals aus sd. W. umkristallisiert, und die eine Hälfte der so erhaltenen Substanz zunächst bei 150—160° getrocknet, dann zweimal aus Chloroform umkristallisiert und zur Analyse bei 140—150° getrocknet:

0,1463 gr Substz. lieferten 21,9 ccm N bei 12° und 709 mm.
0,1320 „ „ „ 0,2313 gr CO_2 und 0,0561 gr H_2O.

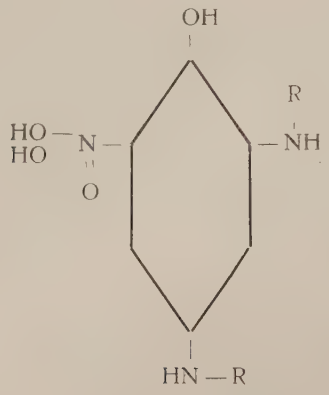
Gefunden: 47,78% C; 4,75% H; 16,73% N.

Die andere Hälfte des Kristallproduktes wurde noch mehrere Male aus W. umkristallisiert und wieder geteilt; ein Teil derselben mehrere Tage im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet (I.), der andere bei 140—150° (II.):

[36]) Frühere Analysenresultate!

I. a) 0,1985 gr Substz. gaben 0,3254 gr CO_2 und 0,0871 gr H_2O;
b) 0,153 „ „ „ 0,2497 „ CO_2 „ 0,0682 „ H_2O;
II. a) 0,1564 „ „ „ 0,2737 „ CO_2 „ 0,0657 „ H_2O;
b) 0,1351 „ „ „ 0,2373 „ CO_2 „ 0,0564 „ H_2O;
I. c) 0,2065 „ „ „ 29,4 ccm N bei 12° und 707 mm.
II. c) 0,1219 „ „ „ 18,5 „ N „ 12° „ 706 „

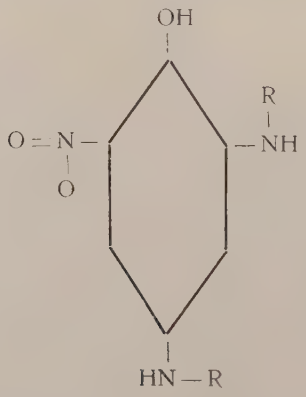
I.



fordert: 44,24 % C; 4,83 % H; 15,54 % N.

Gefunden: a) 44,70 % C; 4,91 % H; 15,86 % N.
b) 44,51 % C; 4,98 % H.

II.



fordert: 47,39 % C; 4,38 % H; 16,64 % N.

Gefunden: a) 47,72 % C; 4,70 % H; 16,89 % N.
b) 47,90 % C; 4,67 % H.

Mit der im Vakuum über H_2SO_4 getrockneten Substanz wurde eine Kristallwasserbestimmung ausgeführt:

Nach 12stündigem Trocknen bei 140—150° war Gewichtskonstanz eingetreten:

Angewendete Substanz = 0,3607 gr; gefunden 0,02396 gr H_2O.

Die Nitrosäure verlangt: 6,64 %.

Gefunden: 5,32 %.

Die im Vakuum über Schwefelsäure getrocknete Analysensubstanz zeigte den Sm. P. cor. 216,5° u. Z.; ebenso die aus Chloroform gewonnene. Die wasserfreie schmilzt cor. bei 217° und zersetzt sich bei 218—219°.

Schließlich wurde noch eine Bestimmung der Acetylgruppen ausgeführt:

Nach Wenzel:[37]) Verwendet 1 gr der im Vakuum über H_2SO_4 getrockneten Substanz.

Gebraucht bei der Titration der Essigsäure: 90 ccm KOH, von der 100 ccm 0,448 gr KOH enthalten, 90 also 0,4032 gr KOH, entsprechend 0,3089 gr CH_3CO.

Die Nitrosäure verlangt: 31,73 % CH_3CO.

Gefunden: 30,89 % CH_3CO; Indikator: Phenolphtalein.

---

[37]) Monatshefte 18/659 (1897).

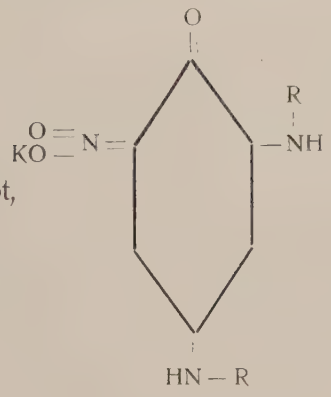
Bei einem Überblicke bezüglich der Ergebnisse des II. Teiles der Arbeit wird man sich fragen, warum die ersten Analysenreihen des N.-Produktes so wenig übereinstimmende Resultate aufweisen. Hiefür können verschiedene Gründe geltend gemacht werden: Es kam ja bei den N. hauptsächlich darauf an, daß das Diacetyldiamidophenol in möglichst feiner Verteilung der Einwirkung der salpetrigen Säure ausgesetzt wurde. Für diese Analysen wurden nun auch die Produkte kleinerer Probe-N. verwendet, bei welchen eine Rührvorrichtung nicht benutzt worden war. Es konnten also der Substanz geringe Mengen unverändertes Diacetyl beigemengt sein, welche, infolge der fast gleichen Löslichkeitsverhältnisse, schwer von ihr zu trennen gewesen wären. Sodann war in der N.-Substanz noch Nitrosodiacetyldiaminophenol vorhanden. So wurden die zum Trocknen des Roh-N.-Produktes verwendeten Tonteller durch Wärmestrahlung von zitronengelb auf weinrot gefärbt, indem der in dünnster Schicht vorhandene Nitrosokörper zum Nitrokörper oxydiert wurde, welcher in der vom Tonteller aufgenommenen Feuchtigkeit sich zur Nitrosäure auflöste.

Der, oxydierenden Agentien unterworfene N.-Körper zeigte diese Erscheinung nicht mehr und ergab gut stimmende Analysenzahlen.

Die völlig analysierte Kaliumverbindung war aus dem im Großen dargestellten, im Vakuum auf dem W.-Bade getrockneten Roh-N.-Produkte dargestellt worden und nehme ich für dieselbe, auf Grund der bis jetzt erschienenen Abhandlungen über Isonitroverbindungen[38]), die folgende Konstitution an:

[38]) Ber. 29/699 und /2251 (1896). — Ber. 32/575, /3137, /628 (1899). — Ber. 39/1073—1084 (1906).

In wasserfreiem Zustande:

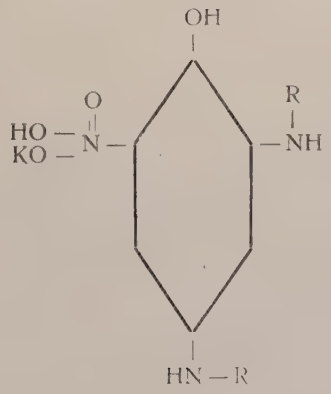


Nitrophenol-Äther,

dunkelrot,

aci = Form.

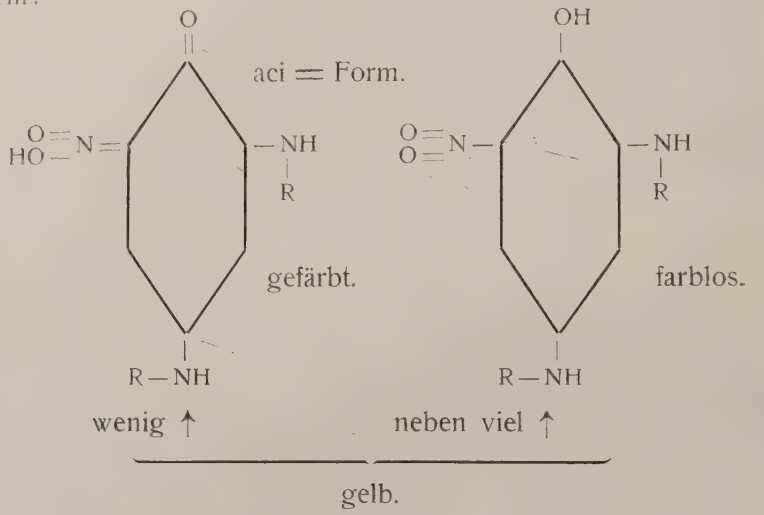
In wässeriger Lösung:



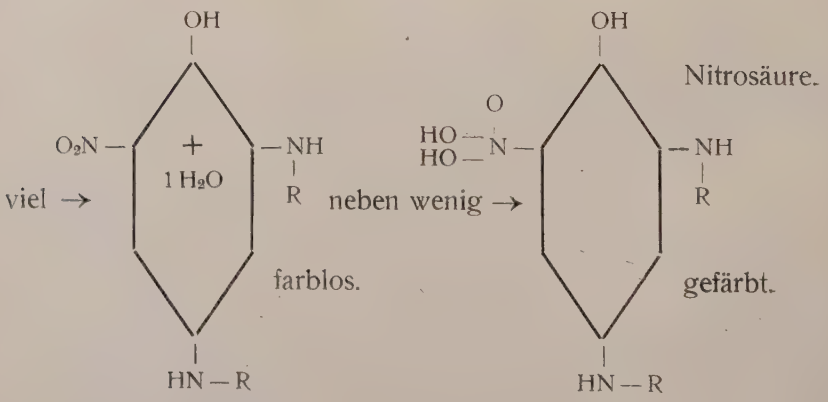
Kalium-Salz der Nitrosäure,

nicht isolierbar.

Für den freien Nitrokörper dementsprechend in wasserfreier Form:

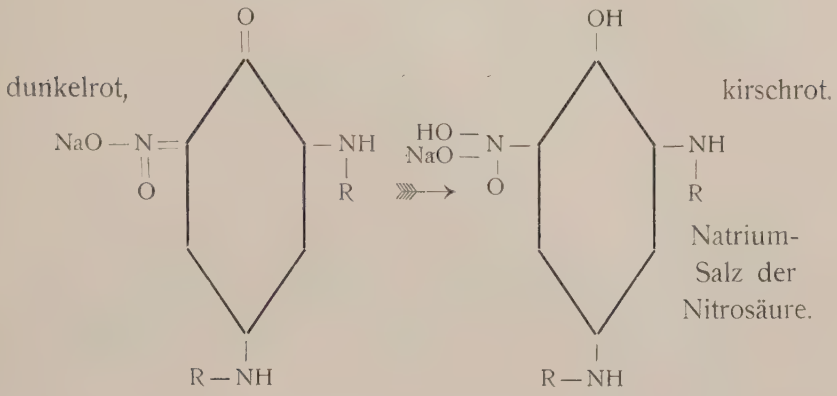


In wasserhaltiger Form:



In wässeriger Lösung: Nitrosäure, kirschrot.

aci = Phenoläther.



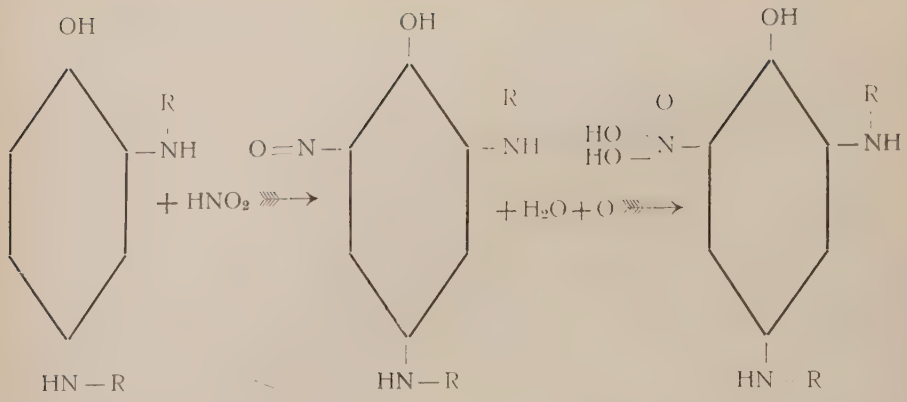
Natriumverbindung: beim Lösen in Wasser.

Bezüglich dieser Anschauungen sei hier vor allem auf die Arbeit von A. Hantzsch: „Konstitution und Körperfarbe von Nitrophenolen“[39]) verwiesen.

Da bei den Nitrosierungen die berechnete Menge Nitrit verwendet wurde und die Reaktionstemperatur immer unter 0° Cels. blieb, so muß, da das starke Oxydationsbestreben der Aminophenole infolge der Acetylierung der Amidogruppen aufgehoben war, angenommen werden, daß

zunächst, als Zwischenprodukt, das Nitrosodiacetyldiamidophenol 1 · 2 · 4 · 6 entsteht, welches aber, entsprechend seinem Charakter, durch den Sauerstoff der Luft, bei Gegenwart von Wasser, zum Nitrodiacetyldiamidophenol 1 · 2 · 4 · 6 oxydiert wird:

[39]) Central-Bl. 1906/I. v. 9/V. und Ber. 39/1084—1105 v. 24/III. 1906. — Ber. 1906/1536. — Chem.-Zeitg. No. 44 (1906) Repertor.-No. 15/176.



Anmerkung: Für die Berechnung der Analysen wurden die Atomgewichtstabellen im Lehrbuch der Anorganischen Chemie von Hollemann, II. Auflage, 1903, benützt.

Die mit „korrigiert“ bezeichneten Schmelzpunkte wurden im Schmelzpunktbestimmungsapparat von A. Landsiedl[40]) abgelesen.

[40]) Oesterr. Chem.-Zeitg. No. 12 (1905). Siehe auch: Cöth. Chem.-Zeitg. No. 95 v. 29./XI. 05, Pag. 1224.

Vorliegende Arbeit wurde im chemisch-technischen Laboratorium der Technischen Hochschule München ausgeführt.

An dieser Stelle möchte ich nicht verfehlen, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Gustav Schultz, für das rege Interesse, welches er jederzeit meiner Arbeit entgegengebracht hat, herzlichst zu danken.